N° D'ORDRE :
192

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

SERGE ECARY

1re THÈSE. — PHÉNYLINDANEDIONE. SYNTHÈSE ET TRANSFORMATIONS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 mai 1947 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*
PRÉVOST.....
CHAMPETIER..... } *Examinateurs.*

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **ECARY.**
Prénom : **Serge.**

Date de la soutenance : 19 mai 1947.
Numéro d'ordre : 192.

ECARY (Serge). — Phénylindanedione. Synthèse et transformations. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 27 p., 2 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 192.

ECARY (Serge). — Phénylindanedione. Synthèse et transformations. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 27 p., 2 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 192.

ECARY (Serge). — Phénylindanedione. Synthèse et transformations. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 27 p., 2 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 192.

ECARY (Serge). — Phénylindanedione. Synthèse et transformations. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 27 p., 2 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 192.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549216_0009

N° D'ORDRE :
192

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

SERGE ECARY

1re THÈSE. — PHÉNYLINDANEDIONE. SYNTHÈSE ET TRANSFORMATIONS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 mai 1947 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*
PRÉVOST..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. PLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRES	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANGUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales
CHATTON	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVARD.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE...		Géologie (P. C. B).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire... R. UNIV. CH. MONIER

BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAITRE

MONSIEUR CH. DUFRAISSE
Professeur au Collège de France.

En témoignage
de ma profonde et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

PHÉNYLINDANEDIONE : SYNTHÈSE ET TRANSFORMATIONS

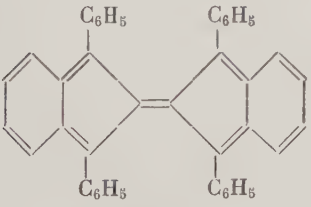
Par S. ECARY

INTRODUCTION

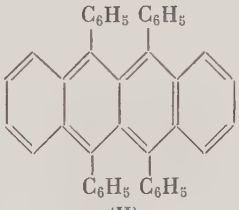
Le but initial de ce travail était de trouver une méthode de synthèse du diphénylnaphtalène à partir de l'acide diphénylpyruvique.

Les contradictions et obscurités rencontrées dans la bibliographie relative aux esters diphénylglycidiques et pyruviques ont obligé à reprendre le travail concernant ces produits. Au cours de cette étude, on s'est aperçu que l'acide diphénylpyruvique se cyclisait pour donner la phénylindanedione. Cette synthèse a fait abandonner celle du diphénylnaphtalène, en donnant l'idée de chercher à préparer la diphénylisoindénone, par phénylation de la phénylindanedione, suivie d'une déshydratation.

La diphénylisoindénone aurait été, en effet, un corps intéressant à préparer à plusieurs points de vue. D'abord à cause de sa photooxydabilité supposée, puis parce qu'on pouvait espérer doubler la molécule par réduction pour obtenir le *bis*-diphényl-1.3 isoindylidène, dont la formule est celle qui avait été attribuée initialement au rubrène. Il serait très intéressant de préparer ce produit (I), que de nombreux auteurs ont vainement cherché à obtenir, pour en comparer les propriétés avec celle du rubrène (II), son isomère :



(I)



(II)

Ce difficile objectif n'a pas été atteint, mais, s'il est réellement abordable par cette voie, les résultats présentés ici devraient constituer une sérieuse base d'approche.

On a d'abord montré (18) que les esters diphénylglycidiques, qui ont été obtenus à l'état pur, sont parfaitement stables à la chaleur, en dépit des affirmations de Kohler (4) et de Troell (3). Ces auteurs ont indiqué, séparément, qu'il était impossible de les isoler, une distillation les isomérisant immédiatement en esters pyruviques.

Il est probable que, dans leurs expériences, l'isomérisation était due à une impureté catalytique, puisqu'on peut passer quantitativement d'une forme à l'autre par chauffage en présence d'un faible pourcentage d'acide chloracétique.

Le traitement à la vapeur d'eau des esters diphénylglycidiques ne donne pas, comme l'a dit Kohler, un ester diphénylglycérique. Cette hydratation ne s'obtient qu'en présence d'un acide fort, dilué.

La saponification des esters diphénylglycidiques donne l'acide diphénylglycidique, lequel se décarboxyle facilement en aldéhyde diphénylacétique. Il n'y a donc pas là, contrairement à l'opinion de Pointet (1), une exception à la préparation des aldéhydes de Darzens. Enfin, on a reconnu avec Kohler et Troell, que l'acide F = 115° est l'acide diphénylpyruvique, et non glycidique comme le croyait Pointet et comme l'a dit plus tard Rutowski (5).

Cet acide diphénylpyruvique a permis de mettre au point une méthode originale de préparation de la phénylindanedione, par cyclisation dans l'acide sulfurique.

On n'a pas réussi à déshydrater en diphénylisoindénone la diphényl-1.3 hydroxy-1 isoindanone de Koelsch (7), préparée par phénylation de la phénylindanedione. Mais l'étude de ce cétol, dont la constitution a été confirmée par la préparation de plusieurs dérivés (19), a permis de décrire une curieuse réaction de dégradation : on peut obtenir, à partir d'un sel de potassium de ce produit, le diphénylisobenzofuran, avec un rendement voisin de 90 o/o (20). L'oxygène est indispensable à la réaction car le sel qui engendre le diphénylisobenzofuran est un peroxyde. Préparé sous vide, le sel de potassium régénère le produit initial par acidification, sans qu'il y ait formation de diphénylisobenzofuran.

Cet exposé contient également la description d'une méthode très douce de nitration par l'acide sulfurique contenant 1/1 000 de nitrate de potassium. On l'a appliquée aux corps précédemment étudiés : diphényl-1.3 hydroxy-1 isoindanone, diphénylisobenzofuran, et au dibenzoylbenzène. Elle permet d'obtenir des dérivés mononitrés en méta sur un phényle extérieur.

Au cours de l'étude de la position du groupement nitro, on a été amené à montrer que la transposition de Beckmann de la monoxime du dibenzoylbenzène donne, avec un bon rendement, l'*o*. benzoylbenzani-

lide. On a également décrit, dans cette étude, une méthode d'hydrolyse des anilides, corps généralement difficiles à hydrolyser : tel est en particulier l'*o*.benzoylbenzanilide. Si on nitre ce produit par la méthode précédente, on obtient un dérivé, nitré en para sur l'anilide, qui s'hydrolyse facilement par la soude diluée, en para-nitraniline et acide correspondant.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France sous la direction de M. le Professeur Ch. Dufraisse.

J'en prends prétexte pour témoigner ici, à mon Maître, ma profonde reconnaissance. L'intérêt qu'il a bien voulu apporter à mon travail, s'est manifesté constamment par de précieux conseils, inlassablement donnés, qui m'ont permis de mener à bien ces recherches. Je dois le remercier spécialement de m'avoir initié à des méthodes générales de travail qui dépassent largement le cadre d'un laboratoire de chimie organique.

Je remercie M. le Professeur Delépine pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail en acceptant de présenter plusieurs notes à l'Académie des Sciences.

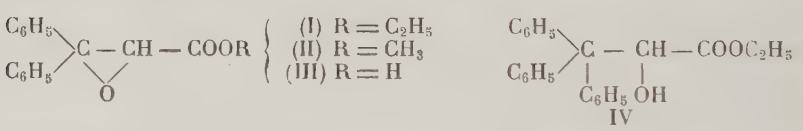
Je tiens aussi à remercier M. Etienne, sous-directeur du Laboratoire, dont la sympathie m'a toujours été très précieuse, ainsi que les collaborateurs qui m'ont aidé dans ces recherches et parmi lesquels il m'est agréable de compter ma femme.

Je me rappellerai toujours avec plaisir les années que j'ai passées ici. L'esprit de famille du laboratoire crée, parmi les collaborateurs, un esprit d'entente et de camaraderie qui contribua à me rendre ce séjour agréable.

CHAPITRE PREMIER

En 1909 Pointet (1) signale une exception à la méthode générale de préparation des aldéhydes par condensation des esters chloracétiques sur les cétones (méthode de Darzens). En condensant la benzophénone sur le monochloracétate d'éthyle il obtient un ester qu'il considère comme étant le diphénylglycidate d'éthyle (I), F = 47°. L'acide qui en dérive (F = 115°-116°), stable, ne se décarboxyle pas en aldéhyde diphénylacétique attendu ; au lieu de CO_2 il perd une molécule de CO et se transforme en acide diphénylacétique. Pointet, surpris par ce résultat, le fit vérifier par Darzens lui-même.

Un peu plus tard Mlle Bardon et Mme Ramart (2) préparent le même ester qu'elles appellent également glycidique, mais sans spécifier si elles l'obtiennent cristallisé ; elles font réagir sur lui le bromure de phénylmagnésium et obtiennent ainsi un produit auquel elles attribuent la formule (IV).

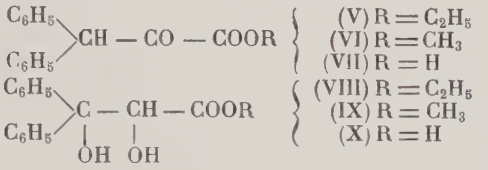


IV

Les résultats de Pointet ont été contestés de deux côtés différents : d'abord par Troell (3) en 1923, puis par Kohler et ses collaborateurs (4) en 1931. Troell reprend le travail de Pointet et obtient un ester auquel il attribue une formule pyruvique (V), et non glycidique, pour les raisons suivantes : d'abord son ester refuse de cristalliser, ensuite l'action de l'acide chlorhydrique sec sur le sel de sodium dérivant de cet ester, lui donne un acide qui ne contient pas de chlore, F = 115°-116°, et non pas la chlorhydrine attendue. L'acide obtenu est probablement le même que celui appelé par Pointet diphénylglycidique. Enfin, quand on saponifie le produit brut de la condensation, c'est-à-dire avant distillation, on constate la présence d'un acide qui n'a pas été isolé, mais qui a « d'autres propriétés que l'acide-cétone et donne par distillation un aldéhyde caractérisé à la fuchsine ».

Kohler, Richtmeyer et Herter ont repris les travaux de Troell. D'après eux, la condensation donne bien naissance à l'ester glycidique, car le produit brut s'hydrate par traitement à la vapeur en donnant l'ester diphénylglycérique (VIII) ; la distillation, qui permettrait d'isoler

le produit, l'isomérise en ester diphénylpyruvique (V), lequel ne se transforme plus en glycérique par traitement à la vapeur. Ils ont d'ailleurs réussi à faire cristalliser l'ester éthylique de l'acide diphénylpyruvique (V), (fus. : 37°), tout en retrouvant pour l'acide qui en dérive (VII), le même point de fusion que Pointet : 115°-116°. Ils en concluent ce que Troell avait seulement laissé entendre, à savoir que Pointet en indiquant 47° comme point de fusion de son ester a fait, soit une erreur de transcription, soit une confusion avec la benzophénone initiale :



Enfin, en 1931, Rutowski et Dajew (5), qui ne semblent pas avoir eu connaissance des travaux de Troell et de Kohler, préparent à nouveau le diphénylglycidate d'éthyle pour lequel ils trouvent comme Pointet un point de fusion de 47°, l'acide fondant également à 115°-116°. Cet ester donne la réaction des oxydes avec KI en milieu acétique. Il est préparé par une méthode légèrement différente : au lieu d'utiliser l'éthylate de sodium comme agent de condensation, les auteurs préparent la benzophénone sodée, c'est-à-dire le métalcétyle bleu, qu'ils font réagir sur le chloracétate d'éthyle.

L'ensemble de ces travaux reste très obscur et on ne peut en tirer de conclusions définitives. Il semble probable que l'ester éthylique de Kohler, fondant à 37°, soit bien le diphénylpyruvate d'éthyle et que l'acide, fondant à 115°, soit bien l'acide diphénylpyruvique. Encore reste-t-il un doute puisque, dans le travail de Rutowski, fait après ceux de Troell et de Kohler, l'ester qui donne la réaction des oxydes avec l'iodure de potassium et qui par conséquent devrait être glycidique (F = 47°) se saponifie en donnant l'acide F = 115° appelé par Rutowski acide diphénylglycidique.

Il est difficile d'admettre, avec Kohler, que Pointet a pris la benzophénone pour l'ester diphénylglycidique, mais, par contre, on ne s'explique pas comment lui et Rutowski, indépendamment, par saponification de l'ester fondant à 47°, ont obtenu le même acide que Kohler, qui le préparait par saponification de l'ester fondant à 37°.

C'est en raison de toutes ces contradictions et obscurités que l'étude de la question a été reprise (18).

La condensation a été faite suivant la technique décrite par Kohler, avec le monochloroacétate d'éthyle. On a obtenu, après trois rectifications consécutives, un ester éthylique passant à 140° sous 0,15 mm. et fondant à 47°. Cet ester est différent de la benzophénone puisque le mélange des deux produits est liquide à la température ordinaire. Ceci

prouve donc que Pointet n'a pas confondu son ester avec la benzophénone, et, par suite, qu'il avait raison en cela contre Kohler.

Contrairement aussi à l'opinion de Kohler, cet ester est très stable à la chaleur. On peut le chauffer à 200° pendant une heure sans l'altérer et il se conserve à l'air pendant plusieurs années. Ce fait est en contradiction manifeste, non seulement avec les expériences de Kohler, mais aussi avec celles des autres auteurs, Pointet en tête, qui ont eu des isomérisations spontanées. Pour expliquer ces divergences, on a soupçonné l'action d'impuretés catalytiques, accidentelles, et on a essayé plusieurs de celles qui pouvaient provenir des réactifs mis en œuvre. L'une d'elles s'est montrée active : c'est l'acide monochloracétique qui, à la dose de 2 o/o, l'isomérise intégralement, à 200° pendant 1/2 heure, en ester diphénylpyruvique. Cet acide est probablement le responsable des confusions qui se sont produites dans le passé entre glycidate et pyruvate. Cependant, il a été observé, dans l'une des préparations faites au cours de cette étude, une isomérisation spontanée ne relevant pas de la présence d'acide chloracétique et dont la cause est inconnue.

Le diphénylpyruvate d'éthyle, obtenu par transposition, est bien celui de Kohler : il fond à 37°. L'acide diphénylpyruvique qui en dérive fond à 116°.

Autre remarque : les esters diphénylglycidiques I et II, ne s'hydratent pas en esters diphénylglycériques VIII et IX, comme le dit Kohler, par simple action de la vapeur d'eau à 100°, dans laquelle ils sont parfaitement stables. Pour obtenir ces esters glycériques, il faut que le produit glycidique soit en milieu acide fort dilué. Dans ce cas, la transformation paraît quantitative. Ces esters glycériques, ainsi que l'acide qui en dérive (F = 195°), également stables à la chaleur, se déshydratent par chauffage en présence d'acide chloracétique (2 o/o) en produits pyruviques correspondants.

Enfin, on a dû faire une dernière rectification des données des auteurs précédents : la saponification de l'ester diphénylglycidique fondant à 47°, c'est-à-dire celui qu'ont décrit Pointet, puis Rutowski, ne donne pas comme ceux-ci l'ont trouvé, l'acide fondant à 115°, mais un acide très instable (III), fondant instantanément vers 80°, qui se décarboxyle spontanément en milieu acide ou par chauffage à une température voisine de son point de fusion. Il se dégage du gaz carbonique et l'on recueille l'aldéhyde diphénylacétique avec un rendement de 90 o/o :

$$(C_6H_5)_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH-CO_2H \rightarrow (C_6H_5)_2CH-CHO + CO_2.$$

Par conséquent, contrairement à l'opinion de Pointet, la réaction de Darzens pour la synthèse des aldéhydes se fait normalement avec l'ester diphénylglycidique et ne constitue pas une exception ; il suffit de se mettre à l'abri d'une isomérisation.

Cette mise au point d'ensemble permet désormais d'obtenir à son gré, soit les esters diphénylglycidiques, soit leurs isomères pyruviques ; de plus, elle supprime de la littérature une anomalie, concernant la synthèse des aldéhydes par la méthode de Darzens, aux acides glycidiques.

I. — Partie expérimentale.

Diphénylglycidate d'éthyle (I) $C_{17}H_{16}O_3$. — La technique utilisée est celle décrite par Kohler. Cet auteur a obtenu par cette méthode l'ester diphénylpyruvique, probablement par suite d'une isomérisation sous l'influence d'un peu d'acide chloracétique libéré au moment de l'acidification de la masse réactionnelle. En tout cas, on évite presque à coup sûr cette transformation en lavant soigneusement au bicarbonate le produit brut de la condensation.

On mélange 350 g. de benzophénone et 260 g. de monochloracétate d'éthyle dans un ballon refroidi extérieurement. Puis on ajoute en agitant 190 g. d'éthylate de sodium fraîchement préparé, assez lentement pour que la température ne dépasse pas 10°. Après acidification, on lave comme il est dit ci-dessus et on distille sous vide.

Après deux rectifications, une troisième faite sous une pression de 0,45 mm. de mercure permet d'obtenir 180 g. d'une huile passant à 144°-145° et cristallisant spontanément.

En redistillant les parties moyennes des précédentes rectifications on obtient encore 20 g. environ de produit cristallisé. Ce produit lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans la ligroïne fond à 47°. Rendement : 30 o/o.

Analyse. — Cal. : C, 75,4 ; H, 6,0. Tr. : C, 76,0 ; H, 6,0.

Diphénylglycidate de méthyle (II) $C_{16}H_{14}O_3$. — La méthode est la même. Il suffit de remplacer le chloracétate d'éthyle par le chloracétate de méthyle et l'éthylate de sodium par du méthylate. L'huile obtenue passe à 174°-175° sous 5 mm. Après recristallisation dans la ligroïne cet ester fond à 56°-57°.

Acide diphénylglycidique (III) $C_{15}H_{12}O_3$ *et aldéhyde diphénylacétique* $C_{14}H_{12}O$. — Le sel de sodium de cet acide a été préparé par une méthode particulière de saponification décrite par Pointet, mais qui avait donné à cet auteur le sel de l'acide diphénylpyruvique, après l'isomérisation involontaire expliquée dans la partie théorique.

On ajoute à l'ester précédent un léger excès d'éthylate de sodium dissous dans l'alcool absolu puis la quantité théorique d'eau. Sans avoir à chauffer, en quelques minutes le sel de sodium cristallise. Après lavage à l'alcool, on dissout ce sel dans l'eau et précipite l'acide par addition d'acide acétique. On filtre immédiatement et lave à l'eau.

L'acide fond en se décomposant vers 80°. La décomposition de cet acide par un acide minéral dilué ou par la chaleur (elle commence

vers 60°) donne l'aldéhyde diphénylacétique E = 146° sous 5 mm. ; rendement 90 o/o.

Le produit a été caractérisé par son oxime, qui fond à 114° (116° d'après Klages, *B.*, 39, 2 (1906), 1753), et par sa condensation avec l'acide malonique qui donne un produit fondant à 114° (114° d'après Borsche, *A.*, **256**, 1 (1936)).

Diphénylpyruvate d'éthyle (V) $C_{17}H_{16}O_3$. — Pour obtenir cet ester, il suffit de chauffer l'ester glycidique correspondant à 200° pendant une demi-heure en présence de 1 à 2 o/o d'acide chloracétique. L'huile obtenue, même après rectification, cristallise difficilement. On est obligé de préparer des amorces, comme Kohler l'a indiqué, par l'intermédiaire du sel d'argent.

Le produit, recristallisé dans la ligroïne 40°-50°, fond à 36°-37° (37° d'après Kohler). Rendement : 80 o/o par rapport à l'ester glycidique.

On l'obtient encore par déshydratation de l'ester diphénylglycérique (VIII), selon la technique décrite ci-dessous.

Acide diphénylpyruvique (VII) $C_{15}H_{12}O_3$. — Il se prépare par saponification de l'ester correspondant suivant la technique rappelée ci-dessus pour l'acide diphénylglycidique ; il fond à 115°-116° (c'est le point de fusion donné par tous les auteurs qui ont étudié cette question). Par chauffage à la pression atmosphérique à 280°, il donne l'acide diphénylacétique (F = 146°-147°) avec dégagement de CO.

Son chlorure d'acide, distillant à 144°-145° sous 5 mm., est très sensible à l'humidité.

Diphénylpyruvate de méthyle (VI) $C_{16}H_{14}O_3$. — Il s'obtient, comme l'ester éthylique, par chauffage du diphénylglycidate de méthyle en présence de 1 à 2 o/o d'acide chloracétique. Après recristallisation dans la ligroïne, le produit fond à 71°-72° et donne l'acide diphénylpyruvique par saponification.

Diphénylglycérate d'éthyle (VIII) $C_{17}H_{18}O_4$. — Il s'obtient en abandonnant pendant quelques heures à l'air l'ester diphénylglycidique correspondant en présence d'un mélange contenant 70 parties d'alcool éthylique pour 30 de ClH concentré. L'ester se transforme en huile puis le produit glycérique formé cristallise spontanément. F = 130°-131° (Kohler : 130°).

Le chauffage de cet ester à 200° en présence de 2 o/o d'acide chloracétique donne l'ester diphénylpyruvique (V).

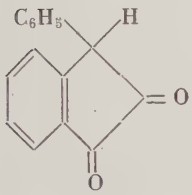
Acide diphénylglycérique (X) $C_{15}H_{14}O_4$. — Il se prépare, comme les acides précédemment décrits, à partir de ses esters ; il fond à 194°-195°. Pur, il est stable à la chaleur et il sublime facilement sous vide.

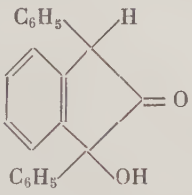
Diphénylglycérate de méthyle (IX) $C_{16}H_{16}O_4$. — On le prépare comme l'ester éthylique à partir de l'ester glycidique, F = 131°-132° (Kohler : 130°).

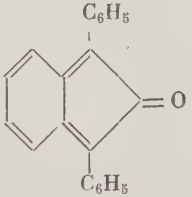
CHAPITRE II

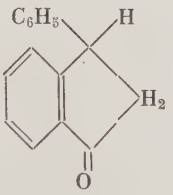
Ayant obtenu l'acide diphénylpyruvique, on a cherché à utiliser ce corps comme matière première pour préparer la phénylindanedione (XI). Celle-ci devait servir à obtenir la diphényl-1-3 hydroxy-1 isoindanone (XII), qu'on pensait pouvoir déshydrater en diphénylisoindénone (XIII).

Il est bon de rappeler tout d'abord que la phénylindanedione (XI) avait déjà été obtenue, à peu près simultanément, par Pfeiffer et L. de Waal (6), d'une part, et par Koelsch (7), d'autre part. Ils appliquèrent à une monocétone, la phénylindanone (XIV), une des réactions habituelles de préparation des dicétones α : action des dérivés nitrosés sur le méthylène voisin du carbonyle.

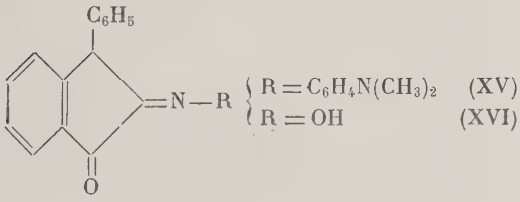

(XI)

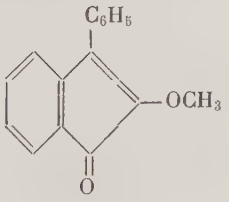

(XII)


(XIII)


(XIV)

C'est ainsi que Pfeiffer et Waal, par condensation avec la *p*.nitrosodiméthylaniline, obtinrent l'imine (XV) et que Koelsch isola, par action de l'acide nitreux (sous forme de nitrite de butyle), l'oxime (XVI), ces deux corps XV et XVI donnant ensuite la dicétone (XI) par hydrolyse.

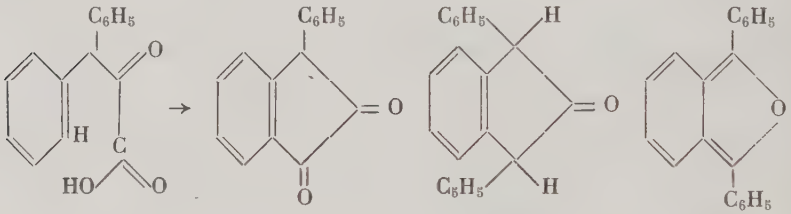

(XV)
(XVI)


(XVII)

Plusieurs dérivés de cette dicétone ont été préparés : hydrazone, phénylhydrazone, dioxime. Koelsch prépara en particulier le dérivé méthoxylé (XVII) par action du sulfate de méthyle. Il prépara également,

par phénylation au moyen du magnésien du bromobenzène, un cétol indanique : la diphényl-1.3 hydroxy-1 isoindanone (XII). Ce dernier produit, oxydé par l'acide chromique, donne avec un très bon rendement le dibenzoylbenzène ; réduit par IH, il conduit à la diphénylindanone (XVIII). Ce cétol ne semble avoir été étudié que par Koelsch et aucun autre dérivé n'en est décrit.

La phénylindanedione (XI) n'a pas été préparée par l'un des deux procédés en question, mais par une méthode nouvelle, qui est la cyclisation de l'acide diphénylpyruvique au moyen de l'acide sulfurique concentré. Il faut remarquer que cette cyclisation n'est pas simple car, à côté du produit attendu, il se forme un corps jaune qu'on obtient, suivant les conditions, en plus ou moins grande quantité. La séparation est difficile sauf si l'on a recours à la chromatographie qui permet d'obtenir la phénylindanedione pure, malheureusement avec résinification d'une fraction importante : le rendement ne dépasse pas 20 o/o.



(XVIII) (XIX)

Si on laisse la réaction de cyclisation dans l'acide sulfurique se prolonger, on ne trouve plus trace de dicétone, la réaction donnant exclusivement ce corps jaune qui n'a pas été étudié.

Pour identifier la dicétone, quelques expériences faites par Koelsch ont été reprises : en particulier l'action du sulfate de méthyle qui donne le dérivé méthoxylé (XVII), produit rouge vif très sensible à l'air. L'action du bromure de phénylmagnésium a permis d'aboutir au cétol (XII). Ce produit a été l'objet d'une étude spéciale en raison de sa transformation, étudiée plus loin, en diphénylisobenzofuran (XIX), au cours des essais infructueux, de déshydratation en diphénylisoindénone (XIII).

Une dégradation aussi singulière, par perte d'un atome de carbone, a fait douter un moment de la structure exacte du cétol. Afin d'éviter une erreur de constitution, il a paru nécessaire de caractériser les groupements fonctionnels de la molécule : hydroxyle et carbonyle, ainsi que l'H du carbone 3.

Ceci a donc conduit à faire quelques réactions supplémentaires et à préparer un certain nombre de dérivés (19).

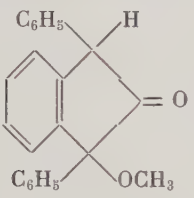
Le dosage des hydrogènes actifs sur ce produit, par la méthode de

Zerevitinoff, indique la présence d'un hydrogène actif dû à l'hydroxyle en 1 et d'une énolisation partielle du carbonyle en 2 du cétol.

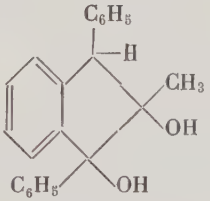
Cette dernière constatation n'a rien qui puisse étonner puisque Koelsch indique que la dicétone (XI), la phénylindanedione, ne réagit le plus souvent que sous la forme énolique.

Bien qu'il n'ait pas été possible de faire une des réactions classiques de caractérisation des cétones (transformations en oxime, en 2-4 dinitrophénylhydrazone), il est vraisemblable que le cétol possède bien une fonction cétone, car il réagit normalement avec les magnésiens. La réaction est assez difficile, puisque avec l'iodure de méthylmagnésium on est obligé de chauffer à 120° en tube scellé pour obtenir le produit (XXI), le diphényl-1-3 dihydroxy-1.2 méthyl-2 indane avec un rendement de 50 0/0 ; cette réaction se produit bien à froid mais beaucoup plus lentement.

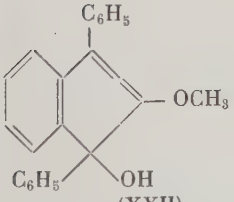
On a préparé, par action de l'alcool méthylique en présence de ClH à chaud, un dérivé méthylé de la fonction hydroxylée en 1, la diphényl-1.3 méthoxy-1 isoindanone (XX). D'après les indications du Zerevitinoff, on retrouve sur ce produit la fraction d'énolisation de la cétone en 2 constatée sur le cétol lui-même.



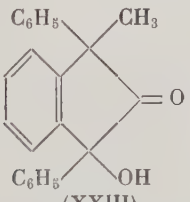
(XX)



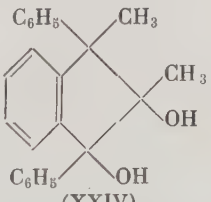
(XXI)



(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

Si la méthylation est faite par ICH_3 en présence de potasse méthylique, on obtient un produit dont l'analyse montre qu'il est monométhylé, mais qui est différent du précédent. Son point de fusion est de 130° au lieu de 150° et le dosage d'hydrogène mobile indique qu'il a exactement un hydrogène actif. On hésite donc pour ce produit, entre les formules (XXII) et (XXIII), suivant que la cétone réagit sous la forme énolique, ou qu'il y a alcoylation de la cétone, c'est-à-dire substitution de l'hydrogène du carbone voisin par un CH_3.

L'indétermination a été levée en faisant réagir sur ce produit l'iodure

de méthylmagnésium. En effet, on obtient ainsi un produit qui possède deux hydrogènes actifs et qui, par conséquent, ne peut avoir que la formule (XXIV), à laquelle l'analyse correspond très bien.

Ceci impose donc pour le produit méthylé par ICH_3 la formule (XXIII), celle de la diphényl-1.3 hydroxy-1 méthyl-3 isoindanone.

L'ensemble de ces différentes réactions et des produits résultants autorise donc à donner à ce cétol la formule que Koelsch lui avait attribuée.

II. — Partie expérimentale.

Phényl-3 indanedione-1.2 (XI) $C_{15}H_{10}O_2$. — On dissout, en agitant, 1 g. d'acide diphénylpyruvique dans 40 cm³ d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). En maintenant la température au voisinage de 10°, on poursuit l'agitation pendant 2 heures. L'acide diphénylpyruvique se dissout assez rapidement et la solution devient jaune. Puis elle verdit peu à peu jusqu'à être vert très foncé, presque noir à la fin de l'opération.

On verse alors sur glace. Il se forme un précipité rouge foncé qu'on filtre et reprend à l'éther. Après avoir lavé la solution éthérée au bicarbonate et à l'eau, on amène à sec, obtenant ainsi 0,8 g. de phénylindanedione brute. On purifie ce produit par lavage à la ligroïne et recristallisation dans un mélange benzène-ligroïne. Le rendement de la cristallisation ne dépasse guère 50 o/o, cette dicétone se résinifiant rapidement en solution à chaud.

Le produit obtenu, rouge foncé, fond à 147° (fusion instantanée). Rendement en produit purifié : 40 o/o.

La chromatographie sur silice du produit fondant à 147° amène son point de fusion instantanée à 150° (Pfeiffer : 135°-137° (6); Koelsch : 140°-147° (7)).

Le produit jaune qui accompagne toujours la dione dans cette préparation est élué complètement par le benzène, alors que la dione elle-même ne s'élue qu'avec l'éther.

Remarque. — On obtient sensiblement le même rendement quand on fait varier la température de l'acide sulfurique, à condition de changer également le temps de réaction. Par exemple, le rendement n'est que très légèrement abaissé quand on opère à 80° mais pendant 4 minutes seulement. Il n'y a cependant pas intérêt à faire cette réaction pendant un temps aussi court car quelques secondes de plus augmentent considérablement le pourcentage de corps jaune, qui se forme aux dépens de la dione cherchée.

Phényl-1 méthoxy-2 indénone-3 (XVII) $C_{16}H_{12}O_2$. — La technique est décrite par Koelsch : on dissout la phénylindanedione dans une solution de soude normale puis on ajoute du sulfate de méthyle et on agite pendant une demi-heure. Il précipite des cristaux rouges qui,

recristallisés dans le méthanol, fondent à 67° (Koelsch : F = 67°-68°). Le produit n'est pas stable à l'air : il se liquéfie en peu de temps.

Diphényl-1.3 hydroxy-1 isoindanone (XII) $C_{21}H_{16}O_2$. — 6 g. de phénylindanedione dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre sont versés lentement à froid dans un magnésien préparé avec 3,6 g. Mg et 18 cm³ de C_6H_5Br dans 200 cm³ d'éther anhydre. La solution rouge de la dione se décolore immédiatement en tombant dans le magnésien. Quand toute la dione est introduite, ce qui demande environ une demi-heure, on décompose le magnésien à la manière habituelle. On obtient ainsi 4,5 g. de cétol brut, qu'on purifie par lavage à l'éther et recristallisation dans l'acide acétique. Le produit incolore obtenu fond instantanément à 224°-226° en se décomposant (Koelsch 195°-200°). Rendement : 60 o/o.

Analyse. — Calc. : C, 83,97 ; H, 5,37. Tr. : C, 84,3 ; H, 5,2.
Dosage hydrogène mobile : 1,2 H par la méthode de Zerevitinoff.

Oxydation chromique du cétol (XII). *Formation de dibenzoylbenzène.* — Chauffé pendant quelques minutes dans l'acide acétique contenant de l'anhydride chromique, il donne presque quantitativement le dibenzoylbenzène, comme l'indique Koelsch. F = 145°-146° et épreuve du mélange.

Réduction du cetol (XII) *par* IH. *Formation de la diphényl-1.3 isoindanone* (XVIII) $C_{21}H_{16}O$. — Quand on fait barboter l'acide iodhydrique dans une suspension du cétol dans l'acide acétique, la solution se colore rapidement par libération d'iode et devient limpide. Le produit obtenu, qui d'après Koelsch est la diphényl-1.3 isoindanone, fond d'une manière imprécise à 169° après recristallisation dans l'alcool (F = 169° d'après cet auteur).

Diphényl-1.3 dihydroxy-1.2 méthyl-2 indane (XXI) $C_{22}H_{20}O_2$. — On chauffe, à 120° en tube scellé, la diphénylhydroxyisoindanone (cétol) en présence de $IMgCH_3$ préparé dans l'oxyde d'amyle pendant 1/4 d'heure environ, puis on décompose le magnésien à la manière habituelle.

On obtient ainsi un produit incolore, soluble dans tous les solvants organiques courants, qui, recristallisé dans la ligroïne 100°-110°, fond à 150°-152°.

Analyse. — Calc. : C, 83,50 ; H, 6,37. Tr. : C, 83,02 ; H, 6,15.
Dosage hydrogène mobile : 1,4 H mobile.

Diphényl-1.3 méthoxy-1 isoindanone (XX) $C_{22}H_{18}O_2$. — On chauffe au reflux pendant une demi-heure une suspension de 0,1 g. de cétol dans 10 cm³ d'alcool méthylique contenant 5 o/o de ClH sec. Après refroidissement, on dilue et épuise à l'éther l'émulsion obtenue. On obtient ainsi une huile qui s'amorce lentement.

Pour séparer le cétol initial du produit formé, on dissout celui-ci

dans la ligroïne 90°-100° à chaud d'où il précipite par refroidissement. F = 145°-150°, fusion instantanée au bloc Maquenne. Au bain d'acide, le produit se transforme et ne fond pas à 210°.

Analyse. — Calc. : C, 84,05 ; H, 5,7. Tr. : C, 84,02 ; H, 5,7.

Dosage d'hydrogène mobile : 0,25 H mobile.

Diphényl-1.3 hydroxy-1 méthyl-3 indanone-2 (XXIII) $C_{22}H_{18}O_2$. — Ce produit s'obtient par action de l'ICH_3 sur le cétol en solution KOH alcoolique.

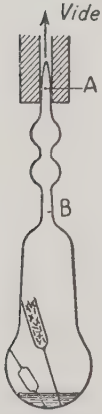


Fig. 1.

La préparation est assez délicate car le cétol en solution de potasse alcoolique est sensible à l'air. On est donc obligé de faire cette préparation sous vide.

On utilise pour cela un tube muni de deux étranglements (fig. 1) à l'intérieur duquel on dispose : 1° Le cétol dans une nacelle. 2° KOH alc. au fond du tube en quantité telle que la potasse se trouve en léger excès par rapport au cétol. 3° Une ampoule fine, scellée, contenant l'iodure de méthyle. On scelle sous vide au premier étranglement, puis on retourne le tube afin de dissoudre le cétol dans la potasse alcoolique. On introduit alors l'extrémité du tube, préalablement marqué d'un trait de scie, A, dans le caoutchouc à vide et on casse cette extrémité à l'intérieur du caoutchouc dans lequel on a fait le vide. Ceci a pour but de chasser l'alcool pour obtenir le sel de potassium du cétol sec.

Il suffit alors de sceller à nouveau le tube au deuxième étranglement B, de casser, en agitant, la petite ampoule de ICH_3 et de chauffer le tube pendant 2 heures à 60°. Le produit incolore, obtenu après dilution à l'eau et épuisement à l'éther, se purifie facilement par lavage à l'éther de pétrole et recristallisation dans la ligroïne 100°-110°. Il fond instantanément à 130°-132°. Rendement : 55 o/o environ.

Analyse. — Calc. : C, 84,05 ; H, 5,7. Tr. : C, 83,9 ; H, 5,65.

Dosage d'hydrogène mobile : 1,0 H mobile.

Diphényl-1.3 dihydroxy-1.2 diméthyl-2.3 indane (XXIV) $C_{23}H_{22}O_2$. — La diphényl-1.3 hydroxy-1 méthyl-3 indanone-2 est chauffée en tube scellé à 70°-80° pendant 3 heures en présence d'iodure de méthylmagnésium préparé dans l'éther, puis traité de la manière habituelle. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient avec un rendement de 70 o/o un produit incolore, F = 195°-196°.

Analyse. — Calc. : C, 83,6 ; H, 6,7. Tr. : C, 84,0 , H, 6,7.

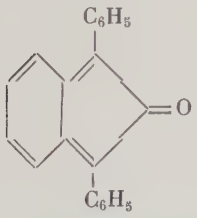
Dosage hydrogène mobile : 2,0 H mobile.

CHAPITRE III

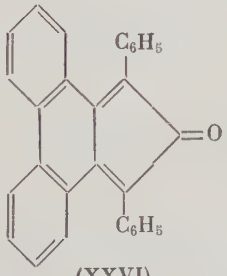
RÉACTION DE FORMATION DU DIPHÉNYLISOBENZOFURAN (20). SA PHOTOOXYDATION (21)

On a vu que c'était dans l'espoir de passer à la diphénylisoindénone (XXV) par déshydratation que la préparation du cétol avait été entreprise. D'après sa constitution, cette diphénylisoindénone, qui possède deux doubles liaisons conjuguées avec une fonction cétone, devait être colorée ; d'ailleurs, son benzologue, décrit par Dilthey (8), la phènecyclone (XXVI), est vert foncé.

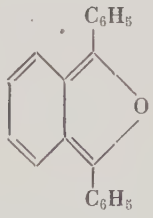
De nombreux essais par les méthodes classiques de déshydratation ont été faits : traitement à l'anhydride acétique, au chlorure d'acétyle, au P_2O_5, à l'acide sulfurique, etc., aucun n'a permis d'isoler un produit coloré. Par contre, quand on dissout le cétol dans la potasse alcoolique et qu'on neutralise ensuite par un acide fort (ClH, SO_4H_2, acide acétique et, mieux, acide formique), il précipite, à côté du produit initial, un produit jaune, à fluorescence bleue, que rien n'interdisait, *a priori*, de considérer comme étant le produit cherché. De plus, l'analyse donnait des chiffres assez satisfaisants.



(XXV)



(XXVI)



(XXVII)

Cependant l'étude de ce produit présentait des anomalies ; en particulier, il s'avéra impossible de mettre la fonction cétone en évidence. C'est l'étude de la photooxydation de ce produit, puis celle du diphénylisobenzofuran (XXVII) qui amena à penser que ces deux produits étaient identiques. Les peroxydes obtenus, en effet, présentaient les mêmes caractères dans les deux cas. Ceci fut confirmé par le point de fusion mélangé et par l'identification des produits de synthèse diénique.

Les chiffres de l'analyse correspondaient aussi bien au diphénylisobenzofuran car les formules (XXV) et (XXVII) ne diffèrent que d'un carbone et donnent des pourcentages C et H très voisins.

Cette réaction a naturellement conduit à étudier la formation du sel de potassium du cétol, puisque c'est par l'intermédiaire de celui-ci que se forme le diphénylisobenzofuran. Il se forme trois sels de potassium différents à partir du cétol, qui semblent se distinguer les uns des autres par leur degré d'oxydation. Un premier, préparé sous vide, régénère le cétol par acidification. Un second, préparé en présence d'air ne permet pas de revenir au produit initial par acidification, ni de passer au diphénylisobenzofuran. Il donne un produit rose, sensible à la lumière en solution, après un court chauffage dans l'acide formique. Le troisième sel est obtenu, à l'exclusion des deux autres, quand on fait barboter de l'air dans la solution de potasse alcoolique du cétol. Ce troisième sel est seul responsable de la formation du furan, ce qui montre que l'oxygène est indispensable à la réaction. C'est, en présence d'air, le sel qui a le plus tendance à se former, la solution du cétol dans la potasse alcoolique étant en effet très avide d'oxygène, qu'elle absorbe à peu près aussi rapidement que le pyrogallol en solution alcaline.

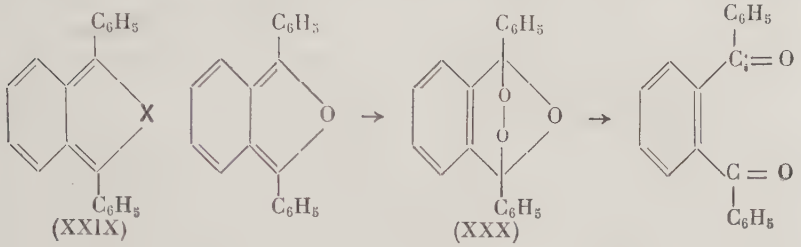
Pour les deux derniers sels, il s'agit probablement d'hydroperoxydes dont l'étude, certainement longue et délicate, n'a pas été entreprise.

Photooxydation du diphénylisobenzofuran. — On n'avait pas réussi jusqu'ici à montrer l'existence de photooxydes sur cycle pentagonal, bien que l'on connût la photooxydabilité typique de corps à cycles pentagonaux, répondant à la formule (XXIX) (X est un élément quelconque, carbone ou autre), tels que : diphénylisobenzofuran, isobenzothiofène, phènecyclone.

Les expériences entreprises sur le diphénylisobenzofuran ont amené à constater l'existence du photooxyde attendu (21). Mais celui-ci est très instable et explose déjà, à l'état cristallisé, à des températures inférieures à 20°. Cette décomposition brutale provoque la formation de dibenzoylbenzène et dégage peu d'un gaz formé surtout de CO_2 et contenant une trace d'oxygène. Ceci explique que Guyot n'ait trouvé que le dibenzoylbenzène dans l'oxydation à la lumière du diphénylisobenzofuran.

Ce résultat permet de rattacher ce photooxyde à ceux des acènes dépourvus d'aryles sur les mésosommets tels que l'anthracène et le naphtacène. On peut donc par analogie lui attribuer la formule (XXX). Il y a cependant une différence qui tient au fait que la molécule du produit final d'autoxydation, le dibenzoylbenzène, contient 1 atome d'oxygène de moins que le photooxyde. C'est ce qui explique la formation de CO_2 provenant sans doute de l'atome d'oxygène supplémentaire, qui attaque le support carboné pendant la décomposition. On comprend ainsi pourquoi cette décomposition explosive donne moins de dibenzoylbenzène que la transformation lente du photooxyde dans un solvant, qui est

intégrale. On peut supposer que, dans ce dernier cas, l'oxygène se dégage à l'état libre par l'union de 2 atomes appartenant à molécules voisines. Ce dégagement, s'il a lieu, est trop faible pour être décelable en solution.



Partie expérimentale.

Préparation du diphénylisobenzofuran (XXVII) $C_{20}H_{14}O$. — 0,5 g. de cétol sont dissous dans 20 cm³ de potasse alcoolique à 10 o/o à froid. On fait passer un courant d'air pendant une dizaine de minutes environ, dans la solution limpide. On chasse alors l'alcool sous vide au bain-marie à 50°, puis on ajoute lentement en évitant les projections, de l'acide formique anhydre jusqu'à ce que tout le produit, qui se présentait sous la forme d'une résine marron clair, soit transformé en cristaux jaunes. On essore, lave en capsule à l'eau, au bicarbonate puis sèche sous vide. La masse cristalline est épuisée par 100 cm³ de ligroïne 90°-100° et on obtient ainsi 0,4 g. de diphénylisobenzofuran. Un nouveau traitement à la potasse alcoolique du résidu insoluble dans la ligroïne permet d'obtenir encore quelques centigrammes de diphénylisobenzofuran. Après recristallisation dans l'acide acétique et sublimation sous vide, qui élimine les dernières traces de cétol initial, on obtient un produit jaune, fluorescent même à l'état solide, fondant à 134°-135°. Le rendement est de 80 o/o en produit pur.

Analyse. — Théorie : C, 88,86 ; H, 5,22. Tr. : C, 89,1 ; H, 5,3.

Identification du diphénylisobenzofuran. — *a*) Le point de fusion mélangé a été pris avec un échantillon préparé par phénylation du monophénylphtalide. Le produit, l'échantillon et le mélange fondent au même point : 134°-135°.

b) Condensation avec la naphtoquinone. C'est la méthode décrite par Dufraisse et Compagnon (16), qui a été appliquée, donnant un produit d'addition diénique fondant à 155°-157° ; celui-ci fond à 154°-156°. Le passage à la diphénylantionaphtacènequinone, décrite par les mêmes auteurs, a donné le même point de fusion pour le produit obtenu, pour l'échantillon et pour le mélange des deux : 286°-287°.

c) Condensation avec l'anhydride maléique. La technique a été donnée par Dufraisse et Priou (17). Cette condensation conduit à un diacide du diphénylnaphtalène qu'on décarboxyle par ébullition dans l'acide acétique pour obtenir le diphénylnaphtalène. Voici les points de fusion obtenus : F = 131°-132°. F mélange = 132°-133°. F échantillon = 135°.

d) La nitration, qui est décrite dans le chapitre suivant, donne pour le diphénylisobenzofuran obtenu à partir du monophénylphtalide et celui obtenu à partir du cétol, le même produit rouge fondant à 147°-148°.

Absorption d'O_2 par une solution du cétol dans la potasse alcoolique. — On place dans une éprouvette graduée 2 cm³ d'alcool absolu et 0,03 g. de cétol et on remplit l'éprouvette par du mercure ; on la retourne dans la cuve à mercure. On introduit alors un certain volume d'oxygène et on fait la lecture du volume. En introduisant un petit morceau de potasse et en agitant l'éprouvette on observe une rapide montée du mercure. Le volume absorbé est de 1,6 cm³, ce qui représente une molécule d'O_2 par molécule de cétol, à 20 o/o près.

Fig. 2.

Sels de potassium obtenus à partir du cétol. — Comme on l'a vu précédemment, il en existe trois différents.

1° *Sous vide.* — Le cétol est placé dans une petite nacelle (fig. 2), suspendue à l'intérieur d'un ballon muni d'un robinet et d'un rodage. On place dans le fond du ballon une quantité de potasse alcoolique telle qu'il y ait environ la quantité théorique de potasse par rapport au cétol. Puis on fait le vide et retourne la nacelle en agitant le ballon. Le cétol, qui est peu soluble dans l'alcool, se dissout rapidement dans la potasse alcoolique à froid. On chasse alors l'alcool sans faire rentrer d'air, obtenant ainsi au fond du ballon, une huile jaune clair qu'on ne peut pas amorcer car ce sel n'est stable qu'en l'absence d'oxygène. Si on a eu soin d'introduire avant l'expérience, une ampoule fine remplie d'un acide fort, l'acide formique par exemple, on régénère le cétol, à peu près quantitativement.

2° *En présence d'air.* — On dissout le cétol dans la même quantité de potasse alcoolique et on chasse l'alcool immédiatement sous vide. En amorçant l'huile obtenue, il se forme des cristaux blancs qu'on lave à l'eau. Une partie des cristaux se dissout, l'autre reste insoluble et se recristallise dans l'alcool en paillettes blanches. Cette dernière partie ne régénère pas le cétol par addition d'acide, mais donne naissance à un produit rose, non encore étudié, par une courte ébullition dans l'acide formique.

3° *Avec barbotage d'air.* — La solution aqueuse de lavage, évaporée sous vide laisse cristalliser un sel blanc. C'est celui-ci qui est res-

ponsable de la formation de diphénylisobenzofuran qu'il donne avec un rendement presque quantitatif par addition d'acide fort. Si on fait barboter de l'air dans la solution alcoolique avant de chasser l'alcool, le sel insoluble dans l'eau a disparu ; celui qui reste donne le diphénylisobenzofuran avec un excellent rendement.

Photooxydation du diphénylisobenzofuran. — On expose au soleil, en agitant, une solution de diphénylisobenzofuran dans du sulfure de carbone fraîchement redistillé, à raison de 1 g. par litre. Cette solution se décolore en un peu plus d'une minute. Dès que la décoloration est achevée, on chasse le solvant sous vide en maintenant la température vers 0°. L'huile obtenue cristallise spontanément et on obtient un photooxyde qu'il est impossible de purifier à cause de son instabilité. Il se décompose d'une manière explosive vers 20° en dégageant très peu de gaz, formé surtout de CO_2 et d'un peu d'oxygène.

Du produit foncé et résineux de décomposition, on peut extraire 50 à 60 o/o de dibenzoylbenzène. On obtient ce dernier avec un rendement de 90 à 95 o/o, si on laisse le photooxyde pendant 1 heure en solution avant de chasser le solvant.

CHAPITRE IV

NITRATION DU DIPHÉNYLISOBENZOFURAN ET DE CORPS APPARENTÉS

L'étude de l'oxydation chromique modérée en acide sulfurique sur le diphénylisobenzofuran a conduit, de manière entièrement fortuite, à entreprendre ce travail.

Au cours de différents essais, on avait obtenu un corps rouge. En variant les conditions de formation, on avait constaté que l'acide chromique n'y participait pas, mais, par contre, qu'une impureté inconnue de l'échantillon d'acide utilisé était nécessaire.

Des essais pour trouver la nature de cette impureté ont conduit à constater que le nitrate de potassium, à très faibles concentrations dans l'acide sulfurique pur, donnait le produit rouge. La composition centésimale de celui-ci indique qu'il s'agit d'un dérivé mononitré du diphénylisobenzofuran, dérivé qui est unique, comme l'indique l'existence d'une seule espèce de cristaux.

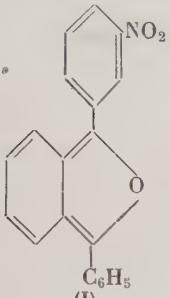
La formation de ce produit rouge est rapide puisqu'il suffit de mettre en solution, à 0°, le diphénylisobenzofuran pendant 3 à 4 minutes dans l'acide sulfurique contenant 1/1 000 de nitrate de potassium ; les rendements sont excellents.

On a étendu la réaction en l'appliquant au produit qui a permis d'obtenir le diphénylisobenzofuran, la diphényl-1.3 hydroxy-1 isoindanone, à son produit d'oxydation, le dibenzoylbenzène et, enfin, à un produit voisin, le diphénylisobenzothiofène. Le groupement nitro est situé, dans ces molécules, à la même position, car on obtient le même dibenzoylbenzène nitré par nitration directe ou par oxydation de l'un quelconque des trois autres produits nitrés.

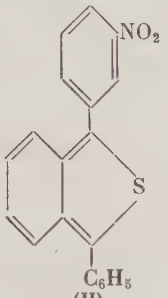
Cette méthode de nitration, en présence d'une faible quantité de nitrate (à peine plus que la quantité théorique) est très douce. Sur les produits étudiés, elle donne des dérivés nitrés différents de ceux qu'on obtient en utilisant la méthode de nitration habituelle (grande concentration en NO_3H) que l'on a essayée sur le dibenzoylbenzène.

Puisque, dans cette série de corps, le groupement nitro se place toujours à la même position, il suffisait de déterminer la structure de l'un des composés nitrés. C'est ce qui a été fait sur le dibenzoylbenzène nitré, produit plus facilement accessible que les autres.

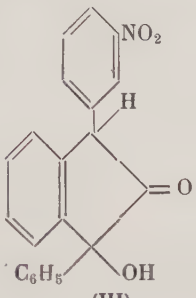
Cette étude a conduit, comme on va le voir, à situer le groupement nitro en méta sur un des benzoyles ; les quatre produits étudiés ont donc les formules I, II, III et IV suivantes :



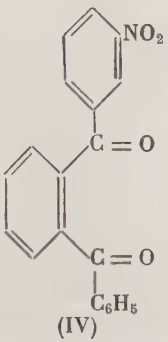
(I)



(II)



(III)



(IV)

Le grand nombre de positions possibles pour ce groupement a fait renoncer à chercher une méthode de synthèse du dibenzoylbenzène nitré à partir d'un produit nitré connu, ceci d'autant plus que le dibenzoylbenzène s'obtient en général par un magnésien et que celui-ci attaque le groupement NO_2.

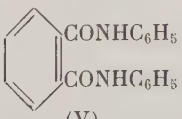
On a cherché une méthode de scission qui permettrait de dégrader le nitrodibenzoylbenzène en un produit nitré connu.

La scission alcaline, à la fusion sur le dibenzoylbenzène, ne permet d'isoler que de l'acide benzoïque. Par conséquent, dans le cas du dérivé nitré, même en obtenant un acide benzoïque nitré, celui-ci ne renseignera pas sur la position du groupement NO_2 dans le produit initial.

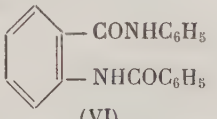
La scission oxydante donnait peu d'espoir, Ch. Dufraisse et Enderlin (9) ayant montré que le dibenzoylbenzène résistait à l'oxydation ou se brûlait entièrement.

On a alors pensé à utiliser la transposition de Beckmann. Afin de voir si l'on avait des chances d'arriver au résultat, l'étude a d'abord été tentée sur l'oxime du dibenzoylbenzène. D'après Guyot et Catel (10), celui-ci donne facilement une monoxime, mais pas de dioxime stable.

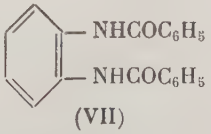
Il aurait été intéressant de faire la transposition sur la dioxime. Dans ce cas, on aurait obtenu, soit le dianilide de l'acide phtalique (V), soit l'anilide N-benzoylanthranilique (VI), soit enfin la NN'-dibenzoyl-*o* phénylènediamine (VII).



(V)



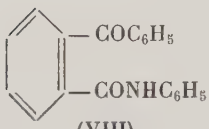
(VI)



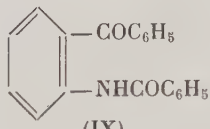
(VII)

Malheureusement, tous les essais tentés pour obtenir cette dioxime ou pour la transposer au cours même de sa formation éventuelle ont été vains.

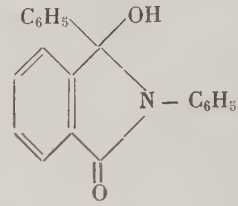
Pour la monoxime, la transposition pouvait se faire suivant deux voies : formation d'*o*.benzoylbenzanilide (VIII) ou formation de *o*.N-dibenzoylaniline (IX).



(VIII)



(IX)



(X)

Il a été établi que cette transposition conduit à l'*o*.benzoylbenzanilide. Ce produit a été identifié avec l'anilide, obtenu à côté de sa forme pseudo (X), par la méthode de Meyer (11) : condensation de l'aniline sur le chlorure de l'acide benzoylbenzoïque. Meyer a montré qu'on pouvait facilement passer de la forme pseudo à la forme vraie par action du chlorure de thionyle. Il ne semble pas que l'isomérisation inverse soit possible.

Pour la commodité, on a donc isomérisé par le chlorure de thionyle les anilides des deux provenances, pour pouvoir identifier les formes vraies (VIII).

Avec le nitrodibenzoylbenzène, on obtient de la même manière, par transposition de la monoxime, un anilide, F = 149° (forme vraie) non encore décrit.

Dans l'espoir de passer à l'un des acides benzoylbenzoïques nitrés connus (Raimer (12) et Lawrance (13)), on a essayé d'hydrolyser cet anilide, d'abord par la soude aqueuse diluée, puis par l'acide chlorhydrique en tube scellé à 200°. Cette hydrolyse ne se fait pas : on obtient seulement une plus ou moins grande résinification du produit ; mais la suite de l'étude a permis de mettre la main sur un procédé convenant très bien.

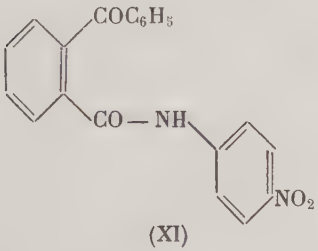
Afin d'obtenir plus facilement l'anilide nitré F = 149° pour en poursuivre l'étude, on s'est demandé si la nitration directe, de l'anilide simple (VIII), obtenu par la méthode de Meyer, ne conduirait pas au même produit. Il n'en est rien, car cette nitration donne, à peu près quantitativement, un produit facilement hydrolysable en acide benzoylbenzoïque de départ et paranitraniline. Ceci permet de dire que le groupement nitro se place, au cours de cette dernière nitration, en para sur l'anilide (formule XI).

Cette facilité d'hydrolyse rejoint des observations déjà anciennes (1906) faites par Davis (14) qui compara les vitesses d'hydrolyse du formanilide, de l'acétanilide et du benzanilide avec les anilides nitrés correspondants. Ces derniers se scindent beaucoup plus facilement que les autres. Il ne semble pas toutefois que cette propriété ait été utilisée

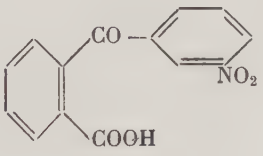
avant le présent travail, pour réussir des saponifications d'anilides. En tenant compte des données de Davis, la méthode de sensibilisation à l'hydrolyse par nitration du reste anilidé pourrait sans doute être généralisée et devenir applicable toutes les fois que le produit à hydrolyser n'est pas attaquable par NO_3H ailleurs qu'au noyau aminé.

Appliquée à l'anilide F = 149°, obtenu par transposition de l'oxime du nitrodibenzoylbenzène, la nitration conduit à un produit dinitré fondant à 160°, peut être encore plus facilement hydrolysable que le *p.* nitranilide (XI) : il suffit d'un court chauffage dans la soude aqueuse diluée. En plus de la *p.*nitraniline prévue, cette hydrolyse permet d'isoler un acide nitrobenzoylbenzoïque, fondant à 185°-186°, acide qui s'est révélé identique à celui préparé par Lang (15) par nitration directe de l'acide benzoylbenzoïque et auquel Rainer (12) attribue la formule (XII) : ac. (*m.*nitrobenzoyl) *o.*benzoïque : Rainer a décrit un ester méthylique de cet acide qu'on a également préparé, comme vérification, et qui fond, ainsi que l'auteur l'indique, à 99°.

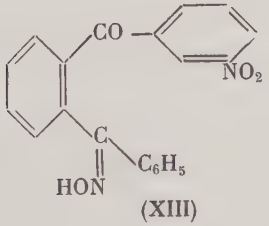
Cette étude montre que la méthode de nitration utilisée est assez douce pour qu'un phényle seulement soit nitré. D'autre part l'oximation a lieu sur le carbonyle du benzoyle simple, et non sur celui du *m.*nitrobenzoyle (XIII).



(XI)



(XII)



(XIII)

Partie expérimentale.

Nitrodiphénylisobenzofuran (I) $C_{20}H_{13}O_3N$. — On refroidit dans la glace 15 cm³ d'acide sulfurique contenant 2,5 g. de NO_3K par litre d'acide sulfurique pur de densité 1,83, puis on ajoute en agitant,

0,1 g. de diphénylisobenzofuran. Le produit se dissout rapidement et la solution se décolore. On la verse sur de la glace au bout de 5 minutes ; il se forme un précipité rouge qu'on épuise à l'éther. Après lavage du produit brut à l'alcool méthylique et recristallisation dans l'acide acétique on obtient 0,05 g. de produit rouge foncé. Rendement : 50 o/o.

Pour éliminer les dernières traces de produit initial, on peut sublimer sous vide poussé en plaçant à l'endroit où se dépose le produit une gaine chauffée à 110°. Le diphénylisobenzofuran cristallise au delà de la gaine, tandis que le produit nitré, moins volatil, reste à l'intérieur. F = 147°-148°.

Analyse. — Calc. : C, 76,8 ; H, 4,04 ; N, 4,48. Tr. : C, 76,2 ; H, 4,15 ; N, 4,44.

Oxydation chromique. — En acide acétique elle conduit au dibenzoylbenzène nitré F = 128°-129°.

Nitrodiphénylisobenzothiofène (II) $C_{20}H_{13}O_2NS$. — La méthode de préparation est la même que la précédente. Le produit obtenu est orangé et fond à 112°. L'analyse n'en a pas été faite, mais l'oxydation chromique conduit au même dibenzoylbenzène que pour le diphénylisobenzofuran nitré de F = 128°-129°.

Nitro o.*dibenzoylbenzène* (IV) $C_{20}H_{13}O_4N$. — Même méthode de nitration ; la réaction est légèrement plus lente, nécessitant 10 minutes environ au lieu de 5 à la température ordinaire. Après trois recristallisations successives dans l'acide acétique, le produit obtenu, incolore, fond à 128°-129°. Rendement 60 o/o.

Le point de fusion mélangé pris avec les produits d'oxydation des corps nitrés précédents est également 128°-129°.

Analyse. — Calc. : C, 72,5 ; H, 3,95. Tr. : C, 73,3 ; H, 4,0.

Si on laisse la solution sulfurique du dibenzoylbenzène pendant 3 heures au lieu de 10 minutes, le produit obtenu, après plusieurs recristallisations dans l'acide acétique et dans l'alcool fond à 118°. Le point de fusion mélangé avec le produit mononitré précédent se situe légèrement en dessous. Il est possible que ce produit, qui n'a pas été étudié, soit le dérivé dinitré symétrique.

Acide (m.*nitrobenzoyl*) o.*benzoïque* (XII) $C_{14}H_9O_5N$. — On l'obtient en dissolvant l'acide benzoylbenzoïque dans la solution sulfurique de nitrate de potassium (2,5 g./l.).

La solution, qui reste jaune vif d'un bout à l'autre de l'expérience, est versée sur de la glace après être restée 3 heures à la température ordinaire. On obtient ainsi un précipité incolore, qu'on essore et recristallise après lavage à l'eau, dans l'acide acétique ; F = 184°-185°.

Son ester méthylique, préparé, comme l'indique Rainer, par chauffage au reflux dans l'alcool méthylique contenant 1/100 de S_4OH_2 fond à 98°-99° (Rainer donne 99°).

Monoxime du nitrodibenzoylbenzène (XIII) $C_{20}H_{14}O_4N_2$. — Il a d'abord été préparé l'oxime du dibenzoylbenzène non nitré, décrite par Guyot et Catel (10). Comme l'ont indiqué ces auteurs, elle fond à 148°-150°.

Pour le nitrodibenzoylbenzène, sa monoxime se prépare sensiblement de la même manière : en chauffant pendant 45 minutes au bain-marie à 100° un mélange de 0,5 g. de nitrodibenzoylbenzène, 0,5 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 0,5 g. d'acétate de sodium dans 1,5 cm³ d'eau. Après extraction à l'éther, on obtient un produit incolore qu'on recristallise dans le benzène. On sèche le produit sous vide à 100° pendant 1 heure au moins, car il est solvaté et le benzène part difficilement. On lave alors le produit obtenu avec un peu d'éther. F = 162° (fusion instantanée). Rendement 65 o/o.

Analyse. — Calc. : C, 69,3 ; H, 4,0 ; N, 8,09. Tr. : C, 69,1 ; H, 4,0 ; N, 8,1.

*Transposition de Beckmann sur l'oxime de l'*o.*dibenzoylbenzène :* o.*benzoylbenzanilide* (VIII) $C_{20}H_{15}O_2N$. — 0,5 g. de la monoxime de Guyot et Catel (F = 148°-150°) sont chauffés en tube scellé pendant 3 heures à 100° avec le mélange de : 2 cm³ d'acide acétique saturé de ClH, 1 cm³ d'acide acétique et 0,5 cm³ d'anhydride acétique. Après extraction à l'éther on recristallise le produit obtenu dans l'alcool et traite comme l'indique Meyer (11) par le chlorure de thionyle à froid pendant 1 heure, pour isomériser en forme vraie (VIII) la fraction d'anilide qui peut se trouver sous la forme pseudo (X). Une nouvelle recristallisation donne un produit qui fond à 197°-198°. Ce corps a été identifié avec celui, préparé par la méthode de Meyer à partir de l'acide benzoylbenzoïque, et qui fond également à 197°-198°. Point de fusion mélangé : 197°-198°.

Transposition de Beckmann sur l'oxime du nitro-o dibenzoylbenzène (XIII) : m.*nitrobenzoyl* o. *benzanilide* $C_{20}H_{14}O_4N_2$. — La méthode décrite pour l'oxime du dibenzoylbenzène simple s'applique à celle de son dérivé nitré. On obtient, après traitement au chlorure de thionyle et recristallisation dans l'acide acétique, un produit incolore fondant d'une manière assez imprécise vers 149°. Rendement 50 o/o.

Cet anilide a été préparé en outre par la méthode de Meyer à partir de l'acide (*m*.nitrobenzoyl) *o*.benzoïque (XII) : fusion instantanée 152°. Point de fusion instantanée du mélange : 149°.

Analyse. — Calc. : C, 69,3 ; H, 4,0 ; N, 8,0. Tr. : C, 69,3 ; H, 3,95 ; N, 7,8.

(m.*nitrobenzoyl*) p.*nitrobenzanilide* $C_{20}H_{14}O_4N_2$. — La nitration de l'anilide précédent, obtenu par transposition de l'oxime du dibenzoylbenzène nitré (F = 149°) conduit à un produit incolore de F = 162° (fusion instantanée).

Pour obtenir ce produit, il suffit de dissoudre l'anilide (0,1 g.) dans

la solution sulfurique (15 cm^3) contenant 2,5 g. de nitrate de potassium par litre d'acide sulfurique. On obtient une halochromie rouge vif qui devient rapidement jaune d'or. Après 15 minutes, on verse la solution sur de la glace et extrait le précipité à l'éther. Le produit obtenu se recristallise dans l'acide acétique.

Hydrolyse de l'anilide dinitré. — L'anilide dinitré précédent est traité pendant 5 minutes par une solution aqueuse de NaOH N/10. Le produit se dissout et la solution jaunit immédiatement. Par refroidissement, il précipite de longues aiguilles jaunes de *p.*nitraniline F = 143°-144° (litt. F = 144°).

On épuise à l'éther la solution alcaline pour extraire la *p.*nitroaniline restante et on précipite l'acide formé par ClH. Après purification, cet acide fond à 184°-185°.

Le point de fusion mélangé avec l'acide (*m.*nitrobenzoyl) *o.*benzoïque (XII), obtenu par nitration directe de l'acide benzoylbenzoïque, est de 184°-185°.

Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie Organique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Pointet. — *C. R.*, **148** (1909), 418.
(2) Bardon et Ramart. — *C. R.*, **183** (1926), 214.
(3) E. Troell. — *B.*, **61** (1928), 2497.
(4) E. P. Kohler, N. K. Richtmyer et W. F. Hester. — *Am. Soc.*, **53** (1931), 205.
(5) B. N. Rutowski et N. A. Dajew. — *B.*, **64** (1931), 693.
(6) P. Pfeiffer et H. L. de Waal. — *A.*, **520** (1935), 185.
(7) C. F. Koelsch. — *Am. Soc.*, **58** (1936), 1322.
(8) W. Dilthey, I ter Horst et W. Schommer. — *J. prakt. Chemie*, **143**, (1935), 189.
(9) Ch. Dufraisse et L. Enderlin. — *Bl.*, **51** (1932), 132.
(10) A. Guyot et J. Catel. — *Bl.*, **35** (1906), 1140.
(11) H. Meyer. — *M.*, **28** (1907), 1226.
(12) Rainer — *M.*, **29** (1908), 177.
(13) W. A. Lawrance. — *Am. Soc.*, **42** (1920), 1871.
(14) O. C. M. Davis. — *Soc.*, **95** (1909), 1937.
(15) H. Lang. — *M.*, **26** (1905), 971.
(16) Ch. Dufraisse et P. Compagnon. — *C. R.*, **207** (1938), 585.
(17) Ch. Dufraisse et R. Priou. — *Bl.*, **5** (1938), 502.
(18) Ch. Dufraisse et S. Ecary. — *Bl.*, [5], **12** (1945), 751.
(19) S. Ecary. — *C. R*, **224** (1947), 1504.
(20) Ch. Dufraisse et S. Ecary. — *C. R.*, **223** (1946), 1143.
(21) Ch. Dufraisse et S. Ecary. — *C. R.*, **223** (1946), 735.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La photogélification du caoutchouc.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 mai 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. CABANNES.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 802, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 868. — 4-1948.